

010739283 **Image available**

WPI Acc No: 1996-236238/ 199624

**PVC compsns. useful for car parts - including pyromellitic acid
tetraester and quat. ammonium salt**

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8092450	A	19960409	JP 94227756	A	19940922	199624 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94227756 A 19940922

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8092450	A	6	C08L-027/06	

Abstract (Basic): JP 8092450 A

A PVC compsn comprises (a) 100 pts wt PVC, (b) 20-150 pts wt of a pyromellitic acid tetraester of formula (I) and (c) 0.5-5 pts wt of an ammonium salt of formula (II), where R1-4 = 1-13C alkyl; A1-4 = 2-4C alkylene; k = 1-5; m = 1-5; n = 1-5. One of R5-7 = 5-24C alkyl and the others = 1-5C alkyl; A5 = 2-4C alkylene; p = 1-15; X minus=anion such as Cl minus, ClO3 minus or ClO4 minus.

USE - The PVC compsns are useful for car parts requiring volatilisation resistance, weather resistance, lightness and thinness.

ADVANTAGE - The PVC compsns can give mouldings with excellent antistatic properties and heat-ageing, weather and bleed resistance.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-92450

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	K G Z			
C 0 7 C 69/76		Z 9546-4H		
C 0 8 K 5/12				
5/19	K H E			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-227756

(22)出願日 平成6年(1994)9月22日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 草野 哲也

大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学
工業株式会社内

(72)発明者 安藤 純雄

大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】下記構成材料からなる塩化ビニル系樹脂組成物。

(a) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(b) 分子中にエーテル結合を有するピロメリット酸テトラエステル20~150重量部および(c) 特定のアンモニウム塩0.5~5重量部

【効果】優れた帯電防止性能を有するとともに、耐熱(老化)性、耐候性および耐ブリード性に優れた成形加工品を得ることができる。

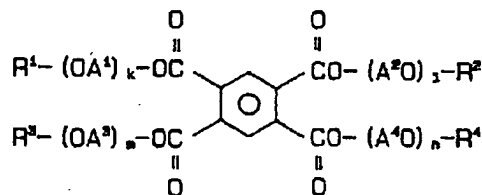
1

2

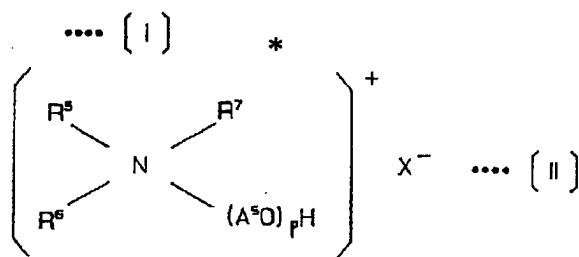
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 塩化ビニル系樹脂100重量部、
(b) 下記的一般式〔I〕で表される、分子中にエーテル結合を有するピロメリット酸テトラエステル20～150重量部

【化1】



10



(式中、R⁵、R⁶ および R⁷ のうち1つは炭素数5～24のアルキル基、他は炭素数1～5のアルキル基、A⁵ は炭素数2～4のアルキレン基、pは1～15の整数、X⁻ は塩酸、塩素酸または過塩素酸のアニオン) よりなることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、優れた帯電防止性能を有するとともに、耐熱（老化）性、耐候性および耐ブリード性に優れた成形加工品を得ることのできる塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、塩化ビニル系樹脂は電気絶縁性が高く静電気を帯びやすいので、塵埃を吸着し易く、成形加工工程において塵埃を吸着して製品品質の低下を招いたり、塩化ビニル系樹脂の成形加工品を製造している工場などにおいては静電気が発生蓄積して作業に支障を来したり、火花放電により火災を起こす危険性もある。また、塩化ビニル系樹脂の成形加工品に接触した人体が、接地体に接触して電撃を受け不快感を感じることもよく起こる。

【0003】 このため、従来から、塩化ビニル系樹脂の帯電防止が種々検討されてきた。例えば、塩化ビニル系樹脂にカーボンブラックや金属粉を配合する方法があるが、この場合は成形加工品が不透明になり、所望の美麗な色を表現できないので使用範囲が制限されるという欠点があった。

【0004】 そこで、有機化合物からなる帯電防止剤を配合することが検討され、種々の有機化合物が提案され

* (式中、R¹、R²、R³ および R⁴ は炭素数1～13のアルキル基、A¹、A²、A³ および A⁴ は炭素数2～4のアルキレン基、k、l、m および n は1～5の整数) および (c) 下記的一般式〔II〕で表されるアンモニウム塩0.5～5重量部

【化2】

てきたが、これらの帯電防止剤を使用して得られた成形加工品は、帯電防止剤が経時的に表面にブリードアウトし、べたつきや表面汚染の原因になったり、帯電防止性の持続性に劣るという欠点があった。

【0005】 また、塩化ビニル系樹脂にアンモニウム塩、過塩素酸塩および分子中にエーテル結合を有するエステルを配合することにより、帯電防止性能を付与した組成物が提案されている（特開昭64-90242号公報）が、この組成物から得られる成形加工品の耐熱（老化）性は110℃連続使用が限度であり、近年、自動車用部品などの用途を主とする耐揮発性、耐候性、軽量化および薄肉化のニーズに対応した耐熱（老化）性、耐候性および耐ブリード性に優れたものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記欠点を解決するためになされたものであり、その目的は、優れた帯電防止性能を有するとともに、耐熱（老化）性、耐候性および耐ブリード性に優れた成形加工品を得ることのできる塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂（a）、分子中にエーテル結合を有するピロメリット酸テトラエステル（b）および特定のアンモニウム塩（c）からなることを特徴とする。

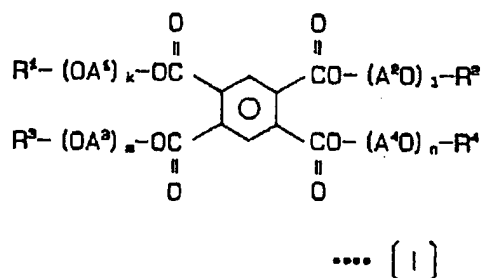
【0008】 本発明で使用される塩化ビニル系樹脂（a）としては、ポリ塩化ビニル、または塩化ビニルと他の単量体、例えばエチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルなどの共重合

体などが挙げられる。

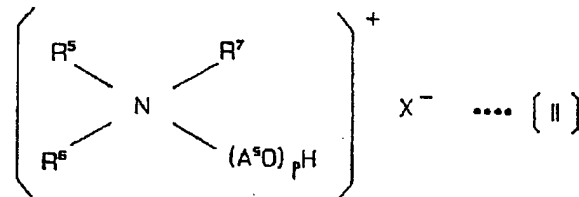
【0009】上記塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、好ましくは700~1800程度であり、より好ましくは1000~1500程度である。平均重合度が低くなると、流動性および成形加工性には優れるが、成形加工品の機械的強度、耐摩耗性、高温使用時における形状保持力などが低下し、高くなると、流動性および成形加工性が低下するとともに、成形歪みが大きくなり成形加工品に収縮が起こるなどの問題が発生する。

【0010】本発明で使用される、分子中にエーテル結合を有するピロメリット酸テトラエステル(b)は、下記的一般式〔I〕で表される。

【化3】



【0011】式中、R¹、R²、R³ およびR⁴ は炭素数1~13のアルキル基である。この炭素数が13を超えると、エステルが塩化ビニル系樹脂と相溶せずに樹脂の表面に浸出し、この塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形加工品の外観を低下させるだけでなく柔軟性および帯電防止性を大きく低下させる。A¹、A²、A³ およびA⁴ は炭素数2~4のアルキレン基である。この炭素数が1になると帯電防止性の持続性が低くなり、この炭素数が4を超えるとエステルが塩化ビニル系樹脂と相溶せずに樹脂の表面に浸出し、この塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形加工品の外観を低下させるだけでなく柔軟性および帯電防止性を大きく低下させる。k、l、mおよびnは1~5の整数に限定される。これらの数が5を超えると、エステルが塩化ビニル系樹脂と*



【0016】式中、R⁵、R⁶ およびR⁷ のうち1つは炭素数5~24のアルキル基であることを必要としているが、なかでも炭素数が8~18のアルキル基が好適に用いられる。この炭素数が4以下になると帯電防止性が大きく低下し、炭素数が24を超えると、エステルが塩化ビニル系樹脂と相溶せずに樹脂の表面に浸出し、この塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形加工品の外観を低下させる。また、R⁵、R⁶ およびR⁷ のうち他の2つは炭素数が1~5のアルキル基であることを必要と

*相溶せずに樹脂の表面に浸出し、この塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形加工品の外観を低下させるだけでなく柔軟性および帯電防止性を大きく低下させる。

【0012】上記ピロメリット酸テトラエステル(b)は、ピロメリット酸またはピロメリット酸2無水物と、例えばエチレングリコールまたはプロピレングリコールのモノアルキルエーテルとのエステル化反応によって得られる。上記エチレングリコールまたはプロピレングリコールのモノアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコール-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコール-n-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

【0013】上記エステル化反応は、通常のエステル化反応の条件と同様であり、反応温度および反応圧力は、ともに広範囲で変わり得る。反応温度は好ましくは80~250℃、より好ましくは160~230℃である。反応物の熱分解を最小にするため、230℃を超えない方が望ましい。

【0014】本発明においては、上記ピロメリット酸テトラエステル(b)は、塩化ビニル系樹脂(a)100重量部に対して20~150重量部の割合で使用される。上記ピロメリット酸テトラエステル(b)が少なくなると、塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形加工品の柔軟性がなくなるとともに帯電防止性も低下し、多くなると、該エステル(b)がブリードアウトし、塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形加工品の表面を汚染する。

【0015】本発明で使用される、アンモニウム塩(c)は、下記的一般式〔II〕で表される。

【化4】

しているが、なかでも炭素数が1または2のアルキル基が好適に用いられる。A⁵ は炭素数2~4のアルキレン基であることを必要としているが、なかでも炭素数が2または3のアルキレン基が好適に用いられる。pは1~15の整数であることを必要としているが、なかでも1~5の整数であることが好ましい。X⁻ は塩酸、塩素酸または過塩素酸のアニオンである。

【0017】上記アンモニウム塩(c)は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0.5~5重量部の範囲

で用いられる必要があるが、特に好ましい範囲は0.5～3重量部である。アンモニウム塩(c)が少なくなると、塩化ビニル系樹脂組成物から得られる成形加工品に十分な帯電防止性を付与できず、多くなると、アンモニウム塩と塩化ビニル系樹脂の相溶性が悪くなり成形加工品の表面に浸出して外観を低下させるだけでなく、成形加工品の耐熱性や耐水性を低下させる。

【0018】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、必要に応じて安定剤、充填剤、着色剤、滑剤などの一般的に使用される添加剤を配合してもよい。

【0019】上記安定剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの金属石鹸系安定剤、ジブチル錫ラウレートなどの有機錫系安定剤、紫外線吸収剤などが1種または必要に応じて2種以上使用される。安定剤の使用量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、通常0.5～5.0重量部程度、好ましくは、1.0～3.0重量部程度である。安定剤の使用量が少なくなると熱安定性に乏しく、成形時の塩化ビニル系樹脂組成物の熱分解を抑制できず、多くなると、安定剤のブリードアウトが生じたり、コスト高となる。

【0020】上記充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

【0021】上記着色剤としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニングリーン、クロムイエローなどが挙げられる。着色剤の使用量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、通常1.0～6.0重量部程度が好ましい。着色剤が少なくなると、着色効果に乏しくなるとともに着色剤の均一分散性に劣り、多くなると、着色効果が比例的に増加せずコスト高となる。

【0022】上記滑剤としては、例えば、高級脂肪酸エステル、低分子量ポリエチレンなどが挙げられる。

【0023】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、従来の塩化ビニル系樹脂組成物と同様に、パンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、ミキシングロール、ニーダー、押出機などにより均一に混合、混練され、さらに必要なら造粒されて、成形加工用材料として使用される。

【0024】

【作用】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂組成物に、分子中にエーテル結合を有するピロメリット酸テトラエステルおよび特定のアンモニウム塩が特定量配合されているので、優れた帯電防止性能を有するとともに、耐熱(老化)性、耐候性および耐ブリード性に優れた成形加工品を得ることができる。従来提案された帯電防止性の塩化ビニル系樹脂組成物と比較して、本発明の組成物が耐熱(老化)性に優れた成形加工品を得ることができる理由は、分子中にエーテル結合を有するピロメリット酸テトラエステルの耐揮発性が従来

提案されている可塑剤に比較して優れていることによる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。なお、以下において、部は特に断らない限り重量部を意味するものとする。

【0026】(参考例) ピロメリット酸テトラエステル誘導体の合成

(参考例1) ピロメリット酸テトラ-2-ブトキシエチルの合成

温度調節機、攪拌機および水分離機を備えた四つ口フラスコ(容量1000ml)に、ピロメリット酸2無水物109g(0.5mol)、2-ブトキシエタノール295g(2.5mol)およびp-トルエンスルホン酸3.3gを仕込み、内容物を攪拌しながら、160℃に昇温し、常圧下でエステル化反応で生成する水を留出させ水分離機で分離除去しながら、6時間、エステル化反応を行った。エステル化反応終了後、反応液に2重量%炭酸ナトリウム水溶液150mlを加え、90℃常圧で1時間洗浄し、水層を分離した後、エステル層に水200mlを加え、90℃常圧で1時間洗浄し、水層を分離した。この洗浄工程を2回繰り返した後、反応液から未反応の2-ブトキシエタノールを蒸留によって除去した。2-ブトキシエタノールの蒸留による除去後、残留している反応生成物を活性白土によって脱色精製し、黄褐色の液体を得た。この液体のピロメリット酸2無水物に対する収率は88%であった。この粘稠な液体をエステル1と呼ぶことにする。

【0027】(参考例2) ピロメリット酸テトラ-2-ヘキシルオキシエチルの合成

参考例1における2-ブトキシエタノール295g(2.5mol)の代わりに、2-ヘキシルオキシエタノール365g(2.5mol)を使用したこと、およびエステル化反応時に該反応で生成する水を留去させる際の圧力を常圧下の代わりに、720 Torrの減圧下としたことの他は、参考例1と同様にして、黄褐色の液体を得た。この液体のピロメリット酸2無水物に対する収率は83%であった。この液体をエステル2と呼ぶことにする。

【0028】(実施例1～6、比較例1～7)

(a) 塩化ビニル系樹脂組成物の調製

下記に示す配合を基本配合AおよびBとし、塩化ビニル樹脂100部に対する分子中にエーテル結合を有するピロメリット酸テトラエステル(b)として上記参考例で得られたエステル1またはエステル2並びにアンモニウム塩(c)の配合量を表1に示すように種々かえて配合し、卓上小型ニーダーで10分間混合して塩化ビニル系樹脂組成物を調製した。

【0029】

基本配合A：塩化ビニル樹脂(平均重合度1350)

100.0部

7

安定剤 (エポキシ樹脂系、液状)
 安定剤 (Ba/Zn系、液状)
 酸化防止剤 (ヒンダードフェノール系)
 基本配合B: 塩化ビニル樹脂 (平均重合度1350)
 安定剤 (Ba/Zn系、粉末系)

8

2. 5部
 3. 0部
 0. 5部
 100. 0部
 2. 0部

【0030】(b) 評価

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を使用してフィルムを成形し、熱安定性、表面抵抗率、体積固有抵抗およびブリードアウト性を以下の方法で測定し、結果を表1に示した。

【0031】①熱安定性: 基本配合をAとして得られた塩化ビニル系樹脂組成物を、190℃に加熱した6インチロールで混練し、次いで卓上プレス機を用いて、190℃、150kgf/cm²の条件でフィルム化し、厚さ0.8mmのフィルムを作成した。このようにして得られたフィルムを、JIS K 6723「軟質ポリ塩化ビニルコンパウンド」に規定された、コンゴレッド試験紙を使用する「熱安定性試験」によって試験紙の先端が明瞭な青に変化するまでの時間を測定した。

【0032】②表面抵抗率: 基本配合をBとして得られた塩化ビニル系樹脂組成物を使用して、上記熱安定性評価と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルム*

*の表面抵抗率 (Ω/\square) を、20℃-65%RHの雰囲気下で、JIS K 6911「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に準じて、電圧印加250V×60秒の条件で測定した。

10 【0033】③体積固有抵抗: 上記表面抵抗率の評価と同様にしてフィルムを作成し、得られたフィルムの体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を、30℃の雰囲気下で、JIS K 6911に準じて、電圧印加250V×60秒の条件で測定した。

【0034】④ブリードアウト性: 上記熱安定性評価と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムを100℃×48時間加熱した後、フィルム表面のブリードアウトを観察した。ブリードアウトがない場合を○、ブリードアウトがある場合を×として評価した。

【0035】

【表1】

(配合単位: 重量部)

		配 合				熱安定性 (時間)	表面抵抗率	体積固有抵抗	ブリード アウト性
		エステル 1	エステル 2	DOP	アンモニ ウム塩				
実 施 例	1	50	0	0	5	>3	3.0×10^9	4.2×10^8	○
	2	0	50	0	5	>3	8.1×10^9	9.8×10^8	○
	3	100	0	0	5	>3	8.0×10^7	7.2×10^8	○
	4	0	100	0	5	>3	2.8×10^8	1.2×10^9	○
	5	50	0	0	1	>3	2.4×10^8	8.3×10^9	○
	6	0	50	0	1	>3	7.1×10^8	4.1×10^{10}	○
比 較 例	1	50	0	0	10	2.5	1.1×10^8	4.3×10^8	×
	2	0	50	0	10	2.5	5.0×10^8	9.0×10^8	×
	3	0	0	50	5	2	2.4×10^8	5.1×10^8	×
	4	50	0	0	0	>3	$>1.0 \times 10^{11}$	$>1.0 \times 10^{11}$	○
	5	0	50	0	0	>3	$>1.0 \times 10^{11}$	$>1.0 \times 10^{11}$	○
	6	200	0	0	5	>3	3.2×10^8	9.8×10^7	×
	7	0	200	0	5	>3	9.0×10^7	8.3×10^8	×

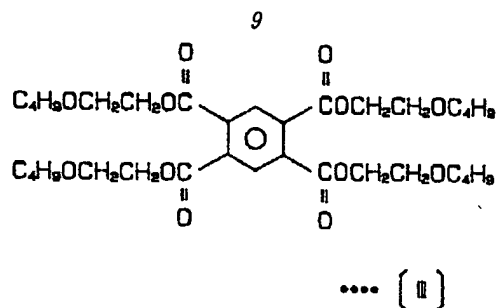
【0036】なお、表1の配合欄にDOPと記したものは、フタル酸ジ-エチルヘキシルのことを示す。また、表1において使用したエステル1の化学式は、以下に示す [III] 式、エステル2の化学式は、以下に示す [IV] 式、アンモニウム塩の化学式は、以下に示す [V] 式の通りである。

【0037】

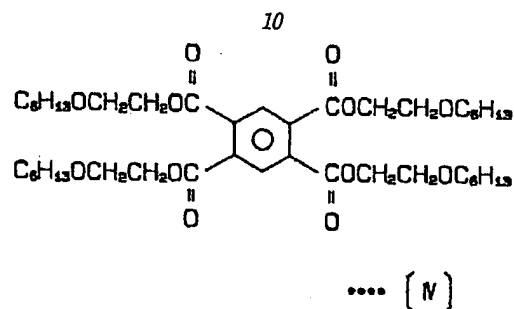
【化5】

(6)

特開平 8-92450



*



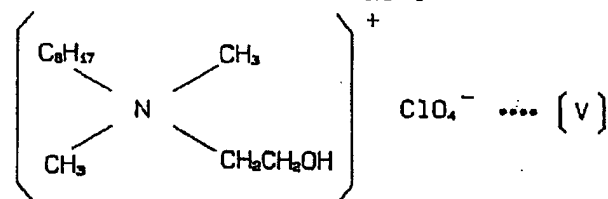
【0038】

【化6】

10

【0039】

【化7】



【0040】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の構成は前記した通りであり、優れた帯電防止性能を有するとともに、耐熱（老化）性、耐候性および耐ブリード性に

優れた成形加工品を得ることのできるものである。例えば、自動車用部品などの用途を主とする耐揮発性、耐候性、軽量化および薄肉化が要求される用途に好適である。